

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

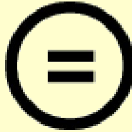
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2016년 10월

석사학위 논문

왕겨 Biochar를 이용한 중금속 오염토양의 안정화

Stabilization of soil contaminated with heavy metals using rice husk-derived biochar

조선대학교 대학원

환경공학과

김 형 석

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

왕겨 biochar를 이용한 중금속 오염토양의 안정화

Stabilization of soil contaminated with heavy metals using rice husk-derived biochar

2017년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

김 형 석

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

왕겨 biochar를 이용한 중금속 오염토양의 안정화

지도교수 신 대 윤

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2016년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

김 형 석

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김형석의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교 교수	정 경 훈	(인)
위 원	조선대학교 교수	신 대 윤	(인)
위 원	조선대학교 교수	전 영 남	(인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

CONTENT

List of Tables ············ iii
List of Figures ············ iv
ABSTRACT ············ v

제1장 서 론 ············ 1

제2장 이론적 고찰 ············ 3
2.1 토양오염 ············ 3
2.2 토양인자 ············ 6
2.2.1 pH ············ 6
2.2.2 EC(전기전도도) ············ 7
2.2.3 CEC(양이온 교환 능력) ············ 8
2.2.4 토양 내 유기물질 ············ 10
2.3 오염토양 정화방법 ············ 12
2.3.1 물리적 처리방법 ············ 12
2.3.2 생물학적 처리방법 ············ 14
2.3.3 열처리방법 ············ 16
2.4 Biochar ············ 18
2.5 전함량실험 ············ 19
2.6 TCLP 용출시험법 ············ 20

제3장 실험방법 및 분석방법 ············ 21
3.1 오염토양 및 특성 ············ 21

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2 왕겨 biochar의 제조 ···· 21
3.2.1 왕겨 biochar의 성상분석 ···· 24
3.3 왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험 ···· 25

제4장 결과 및 고찰 ···· 26
4.1 오염토양 및 특성 ···· 26
4.2 소성온도에 따른 왕겨 biochar의 성상분석 ···· 28
4.3 왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험 ···· 30
4.3.1 화학적 특성변화 ···· 30
4.3.2 TCLP용출실험 ···· 33

제5장 결론 ···· 35

REFERENCE ···· 37

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 2.1 Soil contamination substances ······ 4
Table 2.2 Soil contamination potential level and soil contamination regulatory level of korea ······ 5
Table 2.3 Influence of crops by soil EC ······ 7
Table 2.4 CEC range of soil and ion exchange material ······ 9
Table 2.5 Contents of Soil organic matter ······ 11
Table 2.6 Soil purification technology by treatment method ······ 17
Table 2.7 TCLP Hazardous waste limit of heavy metal ······ 20
Table 3.1 Characterization of rice husk derived biochar ······ 24
Table 4.1 Soil properties of Janggun mine tailing ······ 26
Table 4.2 Aqua regia test concentration of Janggun mine tailing ······ 26
Table 4.3 TCLP leachate concentration of Janggun mine tailing ······ 27
Table 4.4 Elemental composition of Janggun mine tailing ······ 27
Table 4.5 Biochar properties ······ 28
Table 4.6 Elemental composition of rice hull derived biochar ······ 28
Table 4.7 Stabilization efficiency by using TCLP method ······ 33

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig 2.1 Primary cause of Soil pollution ··· 3
Fig 2.2 Measurement method of soil pH ··· 6
Fig 2.3 Measurement method of soil EC ··· 7
Fig 2.4 Measurement method of soil CEC ··· 8
Fig 2.5 Influence of Soil organic matter ··· 11
Fig 2.6 Application of biochar in various fields ··· 18
Fig 2.7 Measurement method of Aqua regia leaching ··· 19
Fig 2.8 Measurement method of TCLP ··· 20
Fig 3.1 Preprocessing of rice husk derived biochar ··· 22
Fig 3.2 Production of rice husk derived biochar by pyrolysis temperature ··· 23
Fig 3.3 Soil stabilization using rice husk derived biochar ··· 25
Fig 4.1 SEM of biochar surface using rice husk ··· 29
Fig 4.2 Effect of rice husk derived biochar on pH of Janggun mine tailing ··· 30
Fig 4.3 Effect of rice husk derived biochar on EC of Janggun mine tailing ··· 31
Fig 4.4 Effect of rice husk derived biochar on CEC of Janggun mine tailing ·· 32
Fig 4.5 Result on TCLP method of Janggun mine tailing ··· 34

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Abstract

Stabilization of soil contaminated with heavy metals using rice husk-derived biochar

By: Kim, Hyeong Seok
Advisor: Prof. Shin Dae yun Ph. D
Department of Environmental Engineering
Graduate School of Chosun University

The sample soil used in this study was obtained from contaminated soils at Jang-gun mine site located at Kyeong-buk Bong-hwa-gun, Korea. The obtained sample was air dried, followed by sieving #10 mesh (2 mm) and then analyzed. The sample was stabilized with rice husk derived-biochar and then cured for 28 days. The total content of lead, zinc, and copper were 3,441 mg/kg, 16,466 mg/kg, 780 mg/kg, respectively.

The rice husk derived-biochars were produced under temperature at 500℃ (RH-500) and 700℃(RH-700). To evaluate heavy metal stabilization efficiency, the sample was separated into two groups: the first group treated with RH-500, and the second group treated with RH-700. Each group was then separated into three different biochar/soil weight percentages: 10.0, 15.0, and 20.0 wt%. The Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) was used to evaluate the effectiveness of stabilization process using rice husk derived-biochar.

The pH values for the 20.0 wt% treated sample for the RH-500 and RH-700 groups were 8.08 and 8.22, respectively. An increase was observed in the pH values for the biochar treated samples as compared to that of non-treated sample (6.58). This phenomenon was concluded to be an effect

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

of alkalinity of the rice husk derived-biochar. EC values for 20.0 wt% biochar treated samples from both groups (RH-500 and RH-700) increased by 57% and 76%, while the CEC values for the samples from both groups increased by 114% and 140%, respectively. The TCLP heavy metal concentrations for the 20.0 wt% biochar(RH-700) treated sample suggested that the leached concentration for lead, zinc, and copper were significantly decreased and the soil was successfully stabilized. The concentrations of lead, zinc, and copper were reduced as compared to original analytical results by 96.17~98.16%, 75.49~78.14%, and 99.92~99.95%, respectively.

The TCLP lead concentration reduction was significant, and there are two theories that were explored to elucidate the mechanism responsible for effective lead stabilization. The first theory was that the phosphate from rice husk-derived biochar reacted with lead in the contaminated sample, which resulted in the formation of sparingly insoluble chloropyromorphite and hydroxypyromorphite or other insoluble compound. The second theory was that the stabilization of the sample was accomplished through the formation of pozzolanic reaction products caused by increasing pH levels.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제1장 서 론

토양 오염은 자연적, 인위적인 요인에 의해 각종 유해물질이 토양 내부에 유입되어, 대지에서 살아가는 동·식물에 직접적 혹은 간접적으로 해로운 영향을 미치는 현상으로 볼 수 있다. 토양오염의 요인으로는 채광, 산업 활동에 의한 중금속오염, 폐기물 매립, 농약 및 비료 등을 들 수 있다. 그 중에서도 중금속에 의한 토양오염은 토양으로 유입되어 잔류하는 중금속이 지속적으로 용출되고, 농작물이 중금속에 노출·축적되어 동물과 인간에게 직·간접적인 위해를 가하게 된다.

토양환경보전법에 따르면, 토양오염은 간접적이고 만성적이며 개선 또는 복원이 어렵다는 점이 특징으로 서술되고 있으며, 오염에 대하여 개선이 어려운 점과 복원기간의 장기화를 문제점으로 들고 있다[1].

현재 우리나라에서는 토양오염물질기준으로 16가지의 오염물질에 대한 오염기준을 세우고 있으며, 일반 오염물질 8종과 중금속 오염물질 8종으로 이루어져 있다[2]. 그 중에서도 중금속에 의한 토양오염은 군부대 주둔지·사격장, 휴·폐광산, 산업시설부지, 제련소, 철도에 의해 주로 나타난다.

토양 오염 정화 기술은 처리 방법론적으로 생물학적, 물리·화학적, 열적처리방법의 3가지로 나누어져 있다[3]. 그 중에서도 고정화/안정화 기법은 물리·화학적 방법으로 오염물질을 토양 내부에 가두어 2차 오염을 방지할 수 있으며, 토양세척법과 같이 시약에 의한 2차 오염이나 세척을 위한 장비를 필요로 하지 않고, 약품비용을 최소화 할 수 있으며, 추가적으로 부지를 요하지 않아 비용적 및 공간적으로 유리한 이점을 차지할 수 있다.

지금에 이르기까지 토양안정화물질에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 중금속오염토양에 대한 대표적인 안정화제로 석회, 인, biochar, 제올라이트, 철 산화물 등이 연구되어 왔다[4].

biochar는 제한적 산소 조건 하에 유기물질을 열분해하여 생기는 고형물질로 토양개량제로서 사용되어 왔으나 최근에는 biochar를 이용하여 토양 내 오염물질의 안정화를 위한 연구가 진행되고 있으며[5),6),7)], 식물계에서 유래한 biochar를 사용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

전 세계적으로 쌀은 인간의 주식량 중 하나이며, 그 중에서도 우리나라의 연간 쌀 생산량은 400만 톤에 달한다. 이에 따라, 쌀을 생산하는데 있어 도정공정에서 나오는 왕겨

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

의 양은 상당하다고 볼 수 있다[8]. 왕겨는 그 이용목적에 따라 연료, 토양개량제, 축산사료 및 축사깔개용 등으로 사용되고 있으며, 아직도 그 활용도는 무궁무진하다[9]. 왕겨는 볏짚다음으로 가장 많이 발생하는 농업부산물이며 산업화 이후 새로운 대체 자원으로서의 그 가치를 높이고 있어, 토양안정화제로서의 가능성 또한 제시할 수 있다.

이러한 자연에서 채취하거나 자연에서 비롯된 물질들을 이용하여 자원의 재활용면에서 유리한 중금속 오염토양을 안정화하는 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 본 연구에서는 왕겨 biochar를 이용하여 중금속 오염토양의 안정화에 대한 가능성을 검토하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제2장 이론적 고찰

2.1 토양오염

환경오염이 대체적으로 인간의 활동에서 비롯되듯이 토양오염 또한 인간의 생산, 소비, 생활로 인하여 발생되어진다. 가정에서 나오는 가정폐수, 산업폐수, 폐기물 매립지, 농약, 축산 및 광산채굴로부터 토양오염물질이 비롯되며 인간의 활동이 대지 위에서 이루어지는 한 오염의 발생은 불가피하다.

토양환경보전법에서는, 토양오염을 영업활동이나 그 밖의 사람의 활동에 의하여 토양이 오염되는 것으로서 사람의 건강·재산이나 환경에 피해를 주는 상태로, 토양오염물질이 토양에 반입됨에 따라 환경적 구성요소로서의 토양의 기능이 소실되는 것이라 정의하고 있다[1].

토양오염의 원인은 매연, 분진, 도시하수, 공장폐수, 군 사격장 및 각종 폐기물 등에 함유된 각종 유해 중금속들이 여러 경로를 걸쳐 토양으로 유입·잔류되는 것이 주요한 원인이며 농약, 화학비료사용에 의한 인위적인 원인이나 공장유해물질 유출, 기름 유출로 인한 사고로 인한 원인 또한 토양오염을 발생시키는 주요인이다[10].

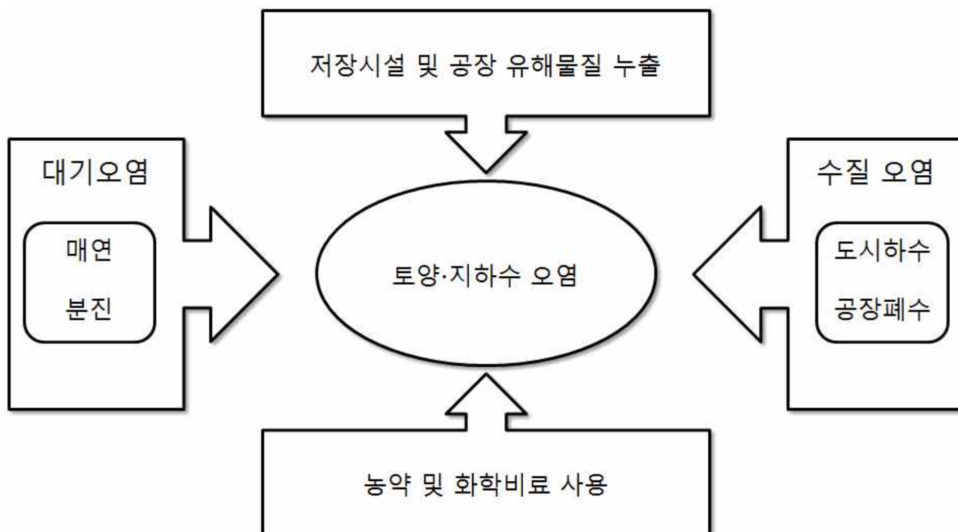


Fig 2.1 Primary cause of Soil pollution

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

토양환경보전법에서는 토양오염의 원인이 되는 물질로서 환경부령으로 정하는 것을 토양오염물질로 규정하고 있으며 Table 2.1에 토양오염물질을 나타내었다[2].

Table 2.1 Soil contamination substances

1. 카드뮴 및 그 화합물	2. 구리 및 그 화합물	3. 비소 및 그 화합물
4. 수은 및 그 화합물	5. 납 및 그 화합물	6. 6가크롬화합물
7. 아연 및 그 화합물	8. 니켈 및 그 화합물	9. 불소화합물
10. 유기인화합물	11. 폴리클로리네이티드비페닐	12. 시안화합물
13. 페놀류	14. 벤젠	15. 톨루엔
16. 에틸벤젠	17. 크실렌	18. 석유계총탄화수소
19. 트리클로로에틸렌	20.테트라클로로에틸렌	21. 벤조(a)피렌
22. 기타 위 물질과 유사한 토양오염물질로서 토양오염의 방지를 위하여 특별히 관리할 필요가 있다고 인정되어 환경부장관이 고시하는 물질		

(출처 : 토양환경보전법 시행규칙, 2016년 개정)

토양이 오염되었을 때, 투수층의 경우 토양 내부의 오염물질이 지하수로 흘러들어가 강이나 바다에서 녹조 및 적조와 같은 2차 오염을 야기하고, 인간생활에 큰 피해를 미치며, 그 중에서도 특히 산업폐수나 광미로부터 발생되는 중금속에 의한 토양 오염은 이타이이타이병, 미나마타병, 카네미유증, 파킨슨씨병 등의 직·간접적인 공해에 국한되지 않고 생물농축을 야기하여 인간뿐만 아니라 생태계에 심각한 영향을 끼친다[11].

뿐만 아니라, 토양의 오염은 오염 토양 부지를 관리하거나 관련된 사업체에 정화비용이나 복원의 책임이 발생하며 자산으로서의 가치 하락 및 사회적 이미지의 하락 등 경제적인 손해를 안겨줄 수 있다.

우리나라에서는 쾌적한 토양환경의 보전을 위해 1995년 토양환경보전법을 제정하고, 1996년에 토양오염우려기준과 토양오염대책기준을 수립하였으며, 지속적인 개정이 이루어지고 있다. 우리나라에서는 동식물의 생육에 지장을 초래할 수 있을 정도를 토양오염 대책기준으로 두었으며, 일정 수준 이상의 오염을 방지하기 위하여 우려기준이 설립하였고 일반적으로 토양오염 대책기준의 약 40%를 우려기준으로 두고 있다. Table 2.2에 토양오염우려기준 및 토양오염대책기준을 나타내었다[12].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2.2 Soil contamination potential level and soil contamination regulatory level of korea

(단위 : mg/kg)

물질	토양오염우려기준			토양오염대책기준		
	1지역	2지역	3지역	1지역	2지역	3지역
카드뮴	4	10	60	12	30	180
구리	150	500	2,000	450	1,500	6,000
비소	25	50	200	75	150	600
수은	4	10	20	12	30	60
납	200	400	700	600	1,200	2,100
6가크롬	5	15	40	15	45	120
아연	300	600	2,000	900	1,800	5,000
니켈	100	200	500	300	600	1,500
불소	400	400	800	800	800	2,000
유기인화합물	10	10	30	-	-	-
폴리클로리네이티드비페닐	1	4	12	3	12	36
시안	2	2	120	5	5	300
페놀	4	4	20	10	10	50
벤젠	1	1	3	3	3	9
톨루엔	20	20	60	60	60	180
에틸벤젠	50	50	340	150	150	1,020
크실렌	15	15	45	45	45	135
석유계총탄화수소	500	800	2,000	2,000	2,400	6,000
트리클로로에틸렌	8	8	40	24	24	120
테트라클로로에틸렌	4	4	25	12	12	75
벤조(a)피렌	0.7	2	7	2	6	21
	2015.11.30. 개정			2016.04.28. 개정		

(출처 : 토양환경보전법 시행규칙)

※ 비고

1. 1지역: 「공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률」에 따른 지목이 전·답·과수원·목장용지·광천지·대(「공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률 시행령」 제58조제8호가목 중 주거의 용도로 사용되는 부지만 해당한다)·학교용지·구거(溝渠)·양어장·공원·사적지·묘지인 지역과 「어린이놀이시설 안전관리법」 제2조제2호에 따른 어린이 놀이시설(실외에 설치된 경우에만 적용한다) 부지
2. 2지역: 「공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률」에 따른 지목이 임야·염전·대(1지역에 해당하는 부지 외의 모든 대를 말한다)·창고용지·하천·유지·수도용지·체육용지·유원지·종교용지 및 잡종지(「공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률 시행령」 제58조제28호가목 또는 다목에 해당하는 부지만 해당한다)인 지역
3. 3지역: 「공간정보의 구축 및 관리 등에 관한 법률」에 따른 지목이 공장용지·주차장·주유소용지·도로·철도용지·제방·잡종지(2지역에 해당하는 부지 외의 모든 잡종지를 말한다)인 지역과 「국방·군사시설 사업에 관한 법률」 제2조제1호가목부터 마목까지에서 규정한 국방·군사시설 부지
4. 「공익사업을 위한 토지 등의 취득 및 보상에 관한 법률」 제48조에 따라 취득한 토지를 반환하거나 「주한미군 공여구역주변지역 등 지원 특별법」 제12조에 따라 반환공여구역의 토양 오염 등을 제거하는 경우에는 해당 토지의 반환 후 용도에 따른 지역 기준을 적용한다.
5. 벤조(a)피렌 항목은 유독물의 제조 및 저장시설과 폐받침목을 사용한 지역(예: 철도용지, 공원, 공장용지 및 하천 등)에만 적용한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2 토양인자

2.2.1 pH

토양의 pH는 토양의 산도를 나타내는 값으로, 국토면적의 16.7%(2015년 기준 1,679천ha)를 농경지로 사용하고 있는 우리나라에서는 매우 필수적인 요소이다. 대기 중의 CO_2와 같은 토양에 용해되는 원소들에 의해 토양의 pH는 산성이나 알칼리성을 띄게 되는데, 대체적으로 토양의 pH는 3~9정도로 나타난다[11]. 산성토양은 주로 황을 포함하거나 황철석을 함유하고 있으며, 유기물에 의한 유기산의 형성으로도 나타난다. 토양의 pH가 산성이 될 경우 토양 내의 중금속을 비롯한 여러 금속이온이 용출되어 식물에게 있어 독성을 띄어 생물농축 및 생장의 저하를 야기하거나, 금속이온과 유효인산이 결합하여 인산의 농도가 낮아져 영양이 결핍되기도 한다. 또한, 산성토양은 유용 미생물의 활동을 억제시켜 역시 식물생장의 방해요인으로 나타난다. 산성토양에 특화되어 있는 작물도 존재하나, 극히 제한된 종류의 작물만이 자랄 수 있어 농가에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다[10].

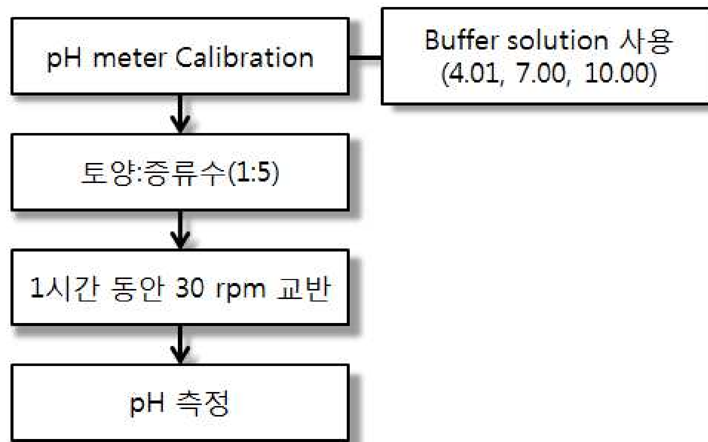


Fig 2.2 Measurement method of soil pH

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2 EC(전기전도도)

토양의 전기전도도는 포화침출액전기전도도(ECe)를 표준으로 삼으며, 토양과 관개수의 EC는 작물에 대한 염류장애를 판단하는 데 매우 중요한 화학적 지표이다[11]. 추가적으로, 4 $dS \cdot m^{-1}$을 작물의 생육에 염류가 미칠 수 있는 임계값으로 본다[10]. 토양의 EC 측정법을 Fig 2.3에, 토양의 전기전도도에 따른 작물의 영향을 Table 2.3에 나타내었다.

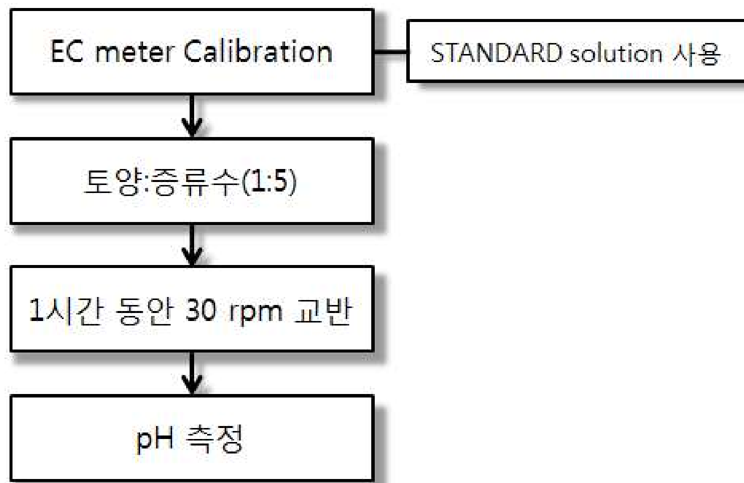


Fig 2.3 Measurement method of soil EC

Table 2.3 Influence of crops by soil EC

ECe	분류	영향
0~2 $dS \cdot m^{-1}$	비염류토양	염류의 영향 거의 무시 가능
2~4 $dS \cdot m^{-1}$	약한 염류토양	염에 민감한 작물의 수량이 떨어질 수 있음
4~8 $dS \cdot m^{-1}$	중염류토양	대부분의 작물 수량이 현저히 줄어듦
8~16 $dS \cdot m^{-1}$	강한 염류토양	염류의 내성이 있는 작물의 생육만을 기대할 수 있음
>16 $dS \cdot m^{-1}$	매우강한 염류토양	염류의 내성이 있는 지극히 제한된 작물만의 생육이 가능

(출처 : 토양사전, 서울대학교출판부)

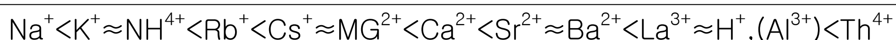
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3 CEC(양이온 교환 능력)

CEC란 양이온 교환 능력을 일컫는 용어이며, 토양에서는 음전하를 띄고 있는 토양의 점토와 부식질이 양이온을 최대로 흡착하는 능력을 말한다. 토양에서 CEC는 금속이나 중금속의 흡착에 영향을 주며 pH, 산화물질, 유기물의 함량 및 토양질에 의해 변화할 수 있다[10].

토양에서의 양이온의 교환은 동적 평형으로 인해 발생하는데, 토양의 확산이중층에 존재하는 양이온이나 외부의 양이온이 내·외부로 분산·유입되어 동적 평형을 유지한다. 양이온의 상대적인 교환 침투력에 의해 토양의 양이온에 대한 흡착이 이루어지며, 순서는 아래와 같다[11].



CEC가 높을수록 식물의 생육에 필요한 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 및 암모니아 등을 토양 내부에서 유지할 수 있으며, 뿐만 아니라 토양의 pH 완충능력을 강하게 할 수 있다. 또한, 치환성 염기가가 많아 보비력이 높아 식물 생육에 있어 높은 효과를 나타낸다.

CEC는 토양 100 g이 가지는 치환성 양이온의 함량을 mg당량으로 표시하며 Table 2.4에 토양 및 이온 교환성 물질의 CEC 범위를 나타내었다.

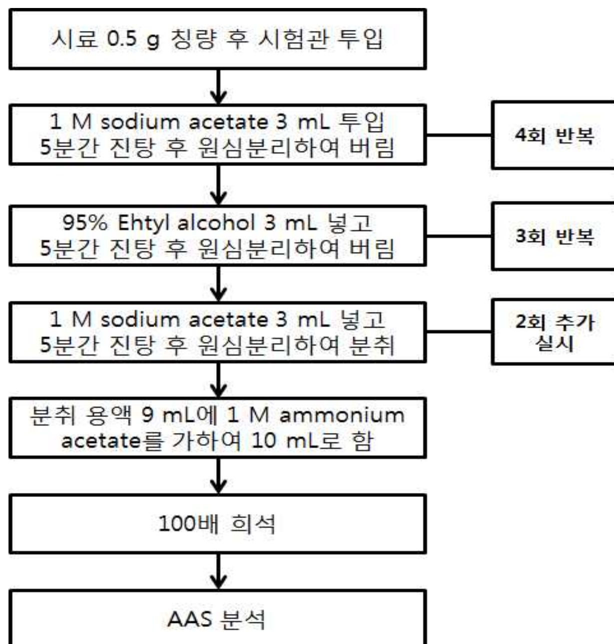


Fig 2.4 Measurement method of soil CEC

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2.4 CEC range of soil and ion exchange material

종 류	CEC(meq/100 g)	표면적(m^2/g)
이온교환 수지 천연 Zeolite	1900 144~530	140~700
Kaolinite Montmorillonite Vermiculite	1~10 80~120 120~150	10~20 600~800 600~800
Sand Loam Clay	6 7 22~63	-
부식토(Organic Matter)	100~300	800~900

(출처 : 토양오염개론, 동화기술)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.4 토양 내 유기물질

유기물질은 토양의 물리적, 화학적 및 생물학적인 성질에 영향을 주고, 이를 통해 식물생장에 기여를 한다. 유기물질은 식물생장에 필요한 질소와 인의 원천으로서 영양적인 기능을 하며, 미소동·식물체의 활동에 깊은 영향을 끼치는 생물학적인 기능을 수행하고, 토양 구조를 양호하게 촉진시킴으로써 경작, 통기, 보습 및 토양의 완충 및 교환용량 등을 향상시키는 물리적·이화학적 기능을 통하여 토양환경에 큰 영향을 미친다. 또한, 식물에 의한 미량영양소의 흡수와 제초제 및 농양의 성능에 영향을 줌으로서 토양내부에서 간접적인 역할을 한다. 유기물질은 특히, 어떤 토양에서 광범위하게 영향을 끼칠 수 있는 중요한 사실로서 강조되었고, 기후나 경작 이력과 같은 환경적인 상태에 따라 달라질 것이다. 유기물질은 식물 생장에 있어 용이한 영양물질로서 직·간접적인 영향을 미치고 있는데, 토양 미생물에 의한 광물화를 통한 질소, 인, 황을 제공하는 것 뿐 아니라, 질소 고정 박테리아의 원천으로서 유기물질이 요구되는 바와 같이 다른 공급원에 대한 영양공급에 영향을 미친다.

경작 이력은 유기물질을 영양 공급원으로서 고려하게 하였으며, 토양 경작 시 유기물 함량은 원래 수치의 복구까지에 일반적으로 10~30년가량의 기간을 소요한다. 원래 수치로 복구될 때, 미생물 활동에 의해 새로이 형성되는 유기물질과 동일한 양만큼 영양소들이 병합된다.

유기물질은 많은 토양 구조에 대하여 깊은 영향을 미치고 있다. 일반적으로 집중적인 가경을 동반하는 구조의 악화는 유기물질의 공급을 다소 부족하게 한다. 유기물질이 소실될 경우, 토양은 단단해지고 조밀하게 되며 점토질이 되는 경향이 있다.

통기, 보수 용량 및 투과성은 유기물질에 영향을 받는데, 분해성이 좋은 유기성 잔류물을 자주 공급할 경우에 토양 분자를 토양입단으로 묶어주는 복합유기물질의 합성을 야기한다. 이러한 토양입단들은 헐거워져있고, 열려있거나, 알갱이 형태의 토양 구조를 유지하는데 도움이 된다.

대형동물과 미소동물 유기체 양쪽에 있어 유기물질은 에너지원으로서 제공된다. 보편적으로, 토양 내부에 서식하는 수많은 박테리아, 방선균 및 곰팡이들은 유기물질의 함량과도 연관되어져 있으며, 지렁이를 포함한 토양 생물들은 토양으로 돌아가는 잔류물들에 의해서 강하게 영향을 받는다.

토양 내부의 유기물질들은 식물 생장에 있어 직접적 생리학적인 영향을 끼칠 수 있다. 두 가지 예시를 들자면 페놀산과 같은 물질은 식물에게 있어 식물독성을 띄고 있으며, 옥신과 같은 물질은 식물 생장을 향상시킨다[13].

토양 내부에 존재하는 병원성 미생물들의 발생 범위에 영향을 끼치는 많은 요인들이 직접적·간접적으로 유기물질에 의해 영향을 받는다는 것은 널리 알려져 있다. 예를 들어, 유기물질의

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

풍부한 공급은 기생 생물의 성장에 비례하여 부패 생물의 성장에 긍정적인 영향을 주고, 그로 인한 기생생물의 개체수를 감소시킬 수 있다. 생물학적으로, 토양에 존재하는 항생제 및 페놀산과 같은 화합물은 식물체가 병원체에 의한 공격에 대하여 저항하는 능력을 향상시킬 수 있다.

Table 2.5에 토양 중의 유기물 함량에 따른 구분에 대하여 나타내었다.



Fig 2.5 Influence of Soil organic matter

Table 2.5 Contents of Soil organic matter

구 분	유기물 (%)
거의 없다	2 이하
함유되어 있다	2~5
풍부히 함유	5~10
아주 많이 함유	10~20
부식토	20 이상

(출처 : 토양오염개론)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3 오염토양 정화방법

오염토양을 정화하는 방법은 처리 장소에 따라 in-situ, ex-situ로 구분되며 처리방법에 따라 물리·화학적, 생물학적 및 열적 처리방식으로 나눌 수 있다. in-situ는 오염토양을 이동시키지 않고 현장에서 직접 처리하는 방식이며, ex-situ는 현장 부지 내 다른 장소로 토양을 이동시켜 처리하는 방식이다.

In-situ방식은 토양을 굴착하여 이동시킬 필요가 없으며 비 오염토와의 혼합이 방지되나, 일반적으로 시간이 많이 소요되며 처리효율과 처리단계의 측정이 어렵다는 단점이 있다. 반면에, ex-situ방식은 지질학적 특성을 고려할 필요가 없으며 단기간에 처리가 가능하고 고농도오염의 처리가 가능하나, 토양을 굴착해야하기 때문에 처리비용이 높고 굴착 및 이동하는 도중에 오염물질이 노출될 수 있다는 단점을 보유하고 있다.

토양 오염이 심화됨에 따라 다양한 처리방식이 요구되어지는데, 현장 부지의 특성이나 오염원의 특성에 따라 다양한 처리방식이 연구·개발되었으며, Table 2.6는 처리방법에 따른 토양오염정화기술을 나열하고 그 특징에 대하여 구분하였다[3].

2.3.1 물리적 처리방법

1) 토양세정

토양세정법은 오염물질의 용해도를 증대시키기 위하여 계면활성제와 같은 첨가제를 물 또는 순수한 물을 토양 및 지하수에 주입하여 오염토양 지역 내의 지하수위를 상승시킨다[11]. 첨가제는 토양 공극내로 침투하고 토양에 흡착된 오염물질을 탈착시켜 오염물질은 지하수로 침출되는데, 이 침출된 오염물질을 지상으로 추출하여 처리하게 된다. 그러나 높은 세정제의 비용과 토양의 특성에 따라 제약이 있어 처리효율이 떨어질 수 있으며, 계면활성제에 의한 2차 오염이 발생될 가능성이 있을 뿐 아니라 오염물질의 이동성을 증가시켜 오염물질 확산을 초래할 수 있다.

2) 토양세척

토양 세척법은 처리하고자 하는 제거대상물질에 따라 그 물질이나 토양의 성분에 적합한 세척제를 선별하여 토양입자에 결합되어있는 유해한 유기오염물질의 표면장력, 결합력을 약화시키거

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나 중금속의 형태를 액화시켜 토양으로부터 오염물질을 분리시켜 처리하는 기법이다[11].

생물학적인 분해가 어려운 유해한 유기오염물질이나 중금속을 단기간에 처리할 수 있으나, 처리에 있어 부지를 소요하며 세척에 필요한 설비에 의한 경제적인 단점을 지니고 있다. 또한 토양에 미세토양이 다량 존재할 시 정화효율이 떨어지는 경향이 있으며 세척 후의 약품 처리비용이 상당히 소모되는 단점 또한 보유하고 있다.

3) 토양증기추출

토양증기추출법은 가스 추출정을 설치하고 불포화대수층에서 토양을 진공상태로 만들어 토양으로부터 휘발성 및 준 휘발성 오염물질을 제거한다. 이 기술은 오염지역 외곽으로부터 지중으로 토양에 공기를 주입시키고, 제거되는 가스를 지상에서 분리를 위해 처리한다. 이를 위해서는 추출정, 주입정 등을 오염지역에 설치하고, 정과 송풍기를 오염된 지역으로부터 공기를 흡입하여 과도한 수분을 제거한 후 휘발성유기오염물질을 처리하고, 가스는 통풍장치를 통하여 대기 중으로 배출한다[11]. 오염부지가 넓을 경우에는 여러 개의 정을 설치하여야 하며 활성탄소, 송풍기가 필요하다. 이 기술은 제한요인이 타 기술에 비하여 적은 편이며 지하 저장탱크 지역에서 휘발성유기화합물질 등을 처리하는데 효과적인 기술로 알려져 있다.

4) 토양 고형화/안정화

토양 고정화/안정화법은 중금속 오염토양처리 기술 중 하나로서, 그 물질이나 토양에 따라 적합한 유기물질이나 무기물질을 투입하고 오염 토양 내에 존재하는 오염물질의 유동성을 낮추어 토양에 가두어 두는 처리 방법이다[14),15),16]. 토양세척법에 비하여 대체로 추가 부지를 소요하지 않고 필요 시설설비가 적으며 약품처리에 대한 소요비용이 감축되는 장점을 지니고 있다[17),18].

5) 동전기적 분해

동전기적 분해는 투수계수가 낮은 포화토양에 양극과 음극을 설치하여 전기장을 형성시키고 이온상태의 오염물질의 이동속도를 촉진시켜 포화토양의 오염물질을 처리하는 방법이다[11]. 가장 큰 특징으로는 지중처리 기술이라는 점이 있으나, 미세토양이 다량 존재하는 낮은 투수계수의

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

토양일 경우 통기성 및 낮은 유체의 이동성으로 처리가 어려운 다른 기술에 비해 처리가 가능하며 높은 효율이라는 장점이 있다. 그러나 소요되는 전기량이 높게 요구되어 경제성이 떨어지고, 산화/환원반응에 의한 부산물이 생성될 수 있으며 수분함량이 낮을 경우 정화효율이 떨어지기 때문에 다시 수분을 공급해주어야 한다.

2.3.2 생물학적 처리방법

1) 생물학적 분해

생물학적 분해법은 생분해를 할 수 있는 미생물을 통하여 토양이나 지하수의 유기물질을 분해하는 처리방법이다. 관정을 통해 미생물이 이용할 수 있는 산소와 영양물질을 공급하는데 굴착이나 토양을 이송하는 비용소모를 저감시키고 오염된 토양이나 지하수를 동시처리가 가능하며 생분해과정에서 무독성 부산물을 생성하기 때문에 비교적 경제적이다. 그러나 처리기간이 길고 난분해성 유기물질이나 무기물질의 경우 기술을 사용할 수 없다. 또한 특정오염물질의 분해과정에서 초기 오염물질보다 독성이 증가된 중간산물로 변하기도 하며, 이 중간산물이 지하수로 유입되어 2차 오염을 야기시킬 수 도 있다.

2) 바이오벤팅

바이오벤팅은 생물학적 통풍법이라고도 하며, 오염부지에 직접 공기를 주입하여 토착미생물에 산소를 공급함으로써 토양에 함유된 기상으로 존재하는 휘발성 유기물질을 추출하는 동시에 유류탄화수소의 생분해를 활성화시키는 기술이다[11). 토양 내 공기 공급 유량을 조절함으로써 미생물이 지중에서 생분해할 수 있는 능력을 극대화하는 기술이며 최소한의 산소를 주입한다는 점에서 토양증기추출법과는 맥을 달리한다. 토양증기추출법은 오염물질을 휘발을 통한 제거를 유도하나 바이오벤팅은 공기의 유속을 느리게 하여 휘발은 최소로 하나, 생분해를 촉진한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 토양경작

토양경작법은 오염토양을 굴착하고 지표면에 노출시켜 정기적으로 경작(Landfarming)을 하여 공기를 공급하고, 호기성 생분해 조건을 만족시켜 토양의 잔류 유기오염물질을 제거하는 공정이다. 오염물질의 분해율을 최적화시키기 위하여 토양의 특성을 조절하므로 지중처리기술에 비하여 처리기간의 단축이 가능하며 생분해라는 점에서 유류계 탄화수소의 처리에 효과적이다[11]. 별도의 시설 없이 부지만 충분히 확보될 경우 적용이 가능하지만[11], 부지가 확보되지 않을 경우 부대시설 설치, 굴착 등에서 처리비용이 증가하고 경작과정에서 기기비용이 소모되는 단점이 있다.

4) 식물처리

식물처리법은 식물을 이용하여 오염토양 및 지하수를 정화시키는 것 뿐 아니라 수질을 정화하는데 있어도 광범위하게 사용되는 자연친화적 오염토양 정화기술이다. 식물처리법은 오염물질의 제거에 탁월한 식물을 식재하여 식물에 의한 오염물질의 흡수, 안정화 등을 이용하는 방법이다[11]. 뿌리가 접촉하는 면에 한정되어 오염물질이 흡수된다는 점, 오염원의 깊이, 식물종, 식물의 생장속도, 오염물질의 농도, 식물을 키우는데 있어서 토양의 상태를 고려해야한다. 2차 부산물이 적은 자연친화적인 기술이라는 장점을 지니고 있으나 오염원의 깊이가 얕은 토양이나 지하수에 한정적인 적용이 가능하고 고농도의 물질일 경우 처리의 한계가 있다는 점, 처리기간이 오래 소요된다는 단점이 있다.

5) 퇴비화

퇴비화공법은 생물학적으로 분해 가능한 오염물질을 50~55℃에서 미생물을 통하여 무해하고 안정한 부산물로 안정화시키는 공법이다. 일반적으로 토양에 존재하는 미생물을 이용하여 온도를 증가시킬 수 있으며, 산소투과도를 증가시키기 위한 통기개량제와 발열을 가능한 재료등과 혼합한다[11]. 생분해가 가능한 물질 중에서도 유류로 오염된 토양의 정화에 효과적이다. 퇴비화공법의 최대 분해 효율을 얻기 위해서는 수분함량, pH, 산소, 온도 및 C/N비를 적절하게 유지하여야 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3.3 열처리방법

1) 저온 열탈착

저온 열탈착공법은 400℃이하의 열을 가하여 굴착된 토양으로부터 석유계 탄화수소를 물리적으로 분리한다. 오염 토양에 직접 가열하고 수분과 유기성의 오염물질을 탈착시키고 휘발시키는 열 건조기와 유기물질과 용액을 농축시키는 열교환기 등이 필요하다. 토양의 상태에 따라 소각, 고형화/안정화 등 다른 토양정화기술과 혼합되어 운영될 수 있으며, 온도와 체류기간에 따라 제거효율이 결정된다[11].

2) 소각

소각법은 산소를 공급하고 유기물질을 연소시켜 분해하는 공정으로 800℃ 이상의 고온으로 오염토양 내의 유기물질을 소각하여 이산화탄소, 수증기 및 황화수소 등으로 분해하며 99%이상의 효율을 나타낸다[11]. 일반적으로 폐기물처리에 주로 활용되나 다양한 오염물질의 효과적인 정화기술 중의 하나이며[11], 무기물질 및 방사성 물질을 제외한 대부분의 유기오염물질의 처리에 효과적이다. 그러나 중금속이 포함된 토양의 경우 중금속이 포함되어있는 재가 발생되므로 재처분과정이 필요하며, 처리비용이 매우 높고, 토양 내 미생물 및 유기물질까지 모두 연소시켜 분해하기 때문에 토양으로서의 기능이 상실하게 된다.

3) 유리화

유리화 공법은 오염토양을 굴착시켜 전기적으로 용융시켜 용출특성이 적은 구조로 만드는 공법이다. 결정구조 안에 오염물질을 포획, 이동성의 감소를 유도하는 점에서 고형화/안정화법과 유사하나 지중에 전극을 통한 전류를 흐르게 하여 발열시키고, 결정구조로 만드는 점에서 열적 처리방법에 속한다. 무기물질, 중금속, 및 방사성물질의 처리에 효과적이나 소요되는 비용이 높고 배출가스의 처리와 유리화된 슬래그를 처분해야 하는 비용적 단점이 있다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 2.6 Soil purification technology by treatment method

토양정화법		구분	특징
물리화학적처리방법	토양세정	in-situ	세척제를 사용하여 토양에 결합되어있는 유기오염물질의 표면장력의 약화나 중금속의 액화를 통한 처리기법
	토양세척	ex-situ	
	토양증기추출	in-situ	불포화 대수층에서 토양을 진공상태로 만들어 휘발성, 준 휘발성 오염물질을 제거
		ex-situ	
	고형화/안정화	in-situ	오염토양에 고형화/안정화제를 사용하여 오염물질의 이동성이나 용출률을 낮추는 처리기법
		ex-situ	
	동전기적 분해	in-situ	지층 속에 양극과 음극을 설치하여 전류를 가하고 이동속도를 촉진시켜 오염물질을 추출하여 제거
생물학적 처리방법	생물학적 분해	in-situ	토양에 존재하는 미생물에 산소와 양분을 주입하여 미생물의 성장을 가속화 및 유기물질의 분해 촉진
	바이오벤팅	in-situ	토양에 존재하는 미생물에 산소를 공급하여 토양에 함유된 유류 탄환수소의 생분해를 활성화
	토양경작	in-situ	오염토양을 지표면으로 굴착하여 정기적인 토양 교반 및 반전을 통한 호기성 생분해
		ex-situ	
	식물처리	in-situ	식물에 의한 토양의 양분과 수분을 흡수하는 능력을 이용하여 체내에 농축시키거나 식물 내부에서 처리하여 분해
	퇴비화	in-situ	생물학적 분해 가능 오염물질을 50~55℃의 온도에서 미생물에 의해 무해하고 안정한 부산물로 분해
열처리방법	저온 열탈착	ex-situ	열을 사용하여 굴착된 토양으로부터 석유계 탄화수소를 물리적으로 휘발시키거나 탈착시킴
	소각	ex-situ	오염토 내의 유기오염물질을 고온으로 소각하여 이산화탄소, 수증기, 황화수소 및 할로겐화 수소로 분해
	유리화	ex-situ	토양이나 슬러지를 고온에서 전기흐름을 이용하여 용융시켜 무기물질의 고정화와 유기물질의 분해를 일으킴

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.4 Biochar

Biochar는 바이오 숯이라고도 불리우며, 숯의 제조와 마찬가지로 제한적 산소조건 하에 바이오매스를 열분해하여 만들어진다[19].

현재, biochar는 다양한 분야에서 쓰이기 시작하였으며, 탄소격리를 통한 탄소가스배출 저감, 토양의 비옥도 증가, 산성토양의 중화, 농작물 생산성의 증가, 토양 미생물의 활성화, 흡착제 및 연료대체제로서 연구·활용되고 있다[20].

높은 비율의 고형물을 갖는 biochar의 생성을 위해서는 가열속도가 느리고 온도가 낮은 저속 열분해를 사용하는 것이 바람직하다고 알려져 있다.

biochar는 토양개량제로서 사용되고 있으며, 토양에 사용할 경우 지하수에 용출되는 질소의 양을 감소시켜 지하수가 흘러들어가는 강이나 호소의 부영양화를 방지할 수 있으며, 아산화질소의 배출을 감축시킬 수 있으며 토양의 pH 조절, 토양 내 보습력을 증가시킬 수 있다[21]. 또한 토양안정화에 있어서 biochar의 pH는 토양의 CEC를 증가시키는데 있어 중요하다. biochar의 열분해 온도가 낮아질수록 pH 또한 더 낮아지는데, 이는 char 구조 내부에 존재하는 카르복실기와 하이드록실기가 남아있기 때문이다.

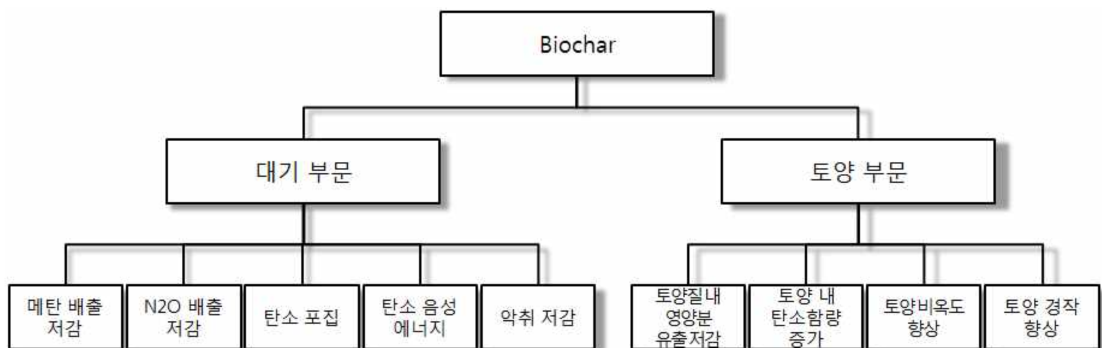


Fig 2.6 Application of biochar in various fields

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.5 전함량실험

전함량실험은 왕수를 이용하여 토양 시료 내의 중금속을 추출하고, 시료가 포함하는 전체 함량의 시료를 파악하는 방법이다. 실험에 사용하는 왕수는 염산과 질산을 3:1의 비율로 혼합하여 사용하며, 오염물질의 70~90%를 추출 가능하고 일부 원소를 제외한 대부분의 원소를 분해 가능하다. Fig 2.7에 전함량실험 방법을 나열하였다[22].

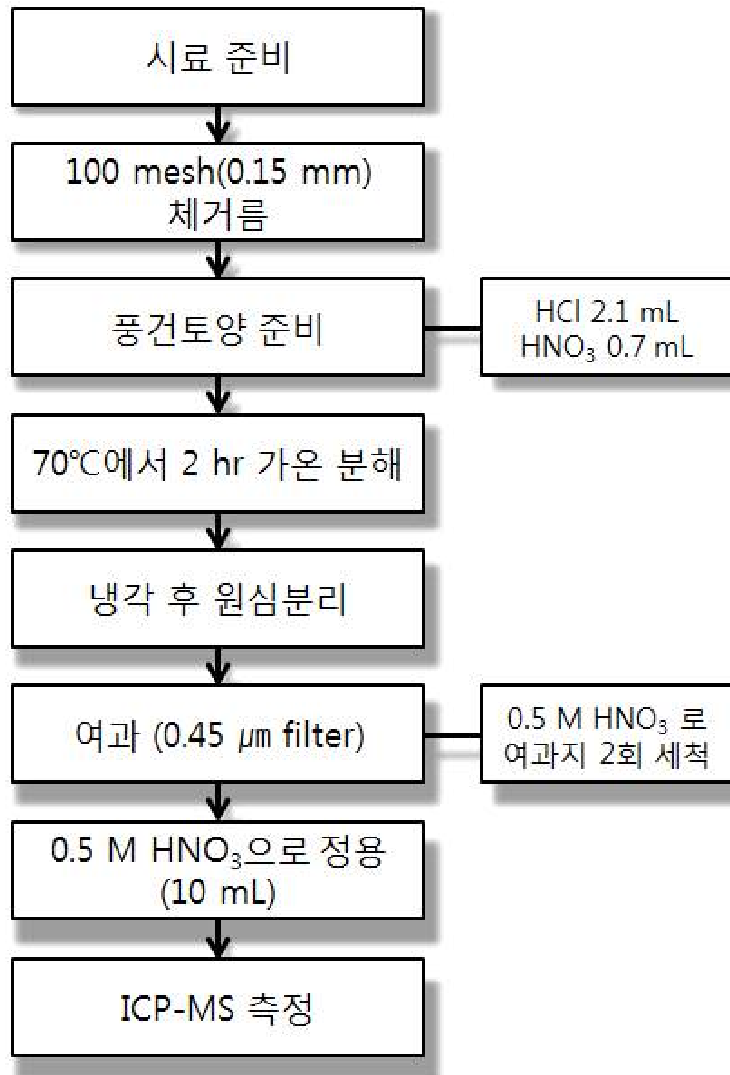


Fig 2.7 Measurement method of Aqua regia leaching

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.6 TCLP 용출시험법

TCLP용출시험법은 Toxicity characteristic leaching procedure의 약자로 독성용탈시험이라고도 한다. 이 시험법은 미국 EPA에서 사용되고 있으며, EP Tox법의 대체방법으로서 폐기물의 유해성 여부를 판단·분류하고 안정화율의 평가를 위하여 사용되어진다. 이 시험법은 진탕 기간 중 pH유지를 위해 아세트산을 첨가하지 않아 EP Tox법에 비하여 더 유리하며, 고형물 함량, 시료의 pH에 따라 용출 시험방법이 나누어진다.

본 연구는 토양안정화의 효율성 평가를 위하여 TCLP용출시험법을 택하였으며, TCLP 시험방법을 Fig 2.8에 나타내었고 Table 2.7에 중금속 TCLP 용출 위험 기준을 나타내었다.

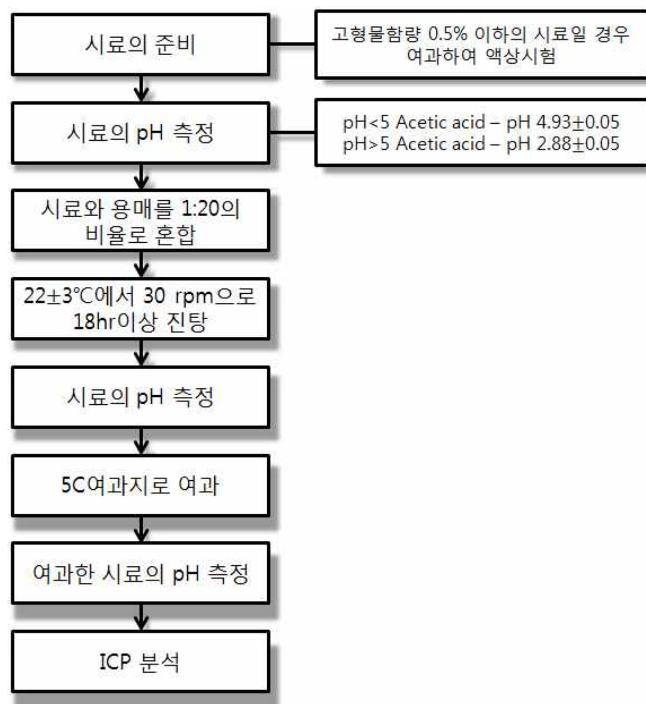


Fig 2.8 Measurement method of TCLP

Table 2.7 TCLP Hazardous waste limit of heavy metal

Heavy metal	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	Ag
Concentration(mg/L)	5.0	100.0	1.0	5.0	5.0	0.2	1.0	5.0

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제3장 실험방법 및 분석방법

3.1 오염토양 및 특성

실험에 사용된 중금속 오염 토양은 경북 봉화군에 소재하는 장군광산 광미 오염토양으로부터 채취하였으며, 0~30 cm 깊이의 표토를 채취하였다. 채취한 토양은 자연건조 후 큰 입자를 제거하고 토양의 균일성을 위해 10 mesh(2 mm)로 체거름하여 시료로 사용하였다.

오염토양의 총 중금속 함량을 파악하기 위해 100 mesh(150 ㎛)로 체거름한 토양에 염산(0.1M HCl)과 질산(0.1M HNO_3)을 3:1로 혼합한 왕수를 투입하여 전함량실험을 진행[22]하였으며, 토양의 초기 pH를 측정한 후 TCLP 중금속 함량을 측정하였다.

모든 시험공정에 사용된 토양은 10 mesh(2 mm)로 체거름하여 시료로 사용하였으며, 토양오염공정시험법에 따라 오염토양을 분석하였다. 토양의 pH와 EC는 토양 2g을 정확히 달아 토양과 증류수의 비를 1:5로 하여[22] 1시간동안 30 rpm으로 교반 후 각각 유리전극을 이용하여 측정하였다. CEC는 공정시험법에 따라 실험을 수행하였다. 유기물질은 강열감량법으로 측정하였으며, 수분 함량은 105℃ drying oven에서 2시간 건조하여 방랭 후 측정하였다.

오염토양의 원소 조성을 파악하기 위하여 XRF를 사용하였다.

3.2 왕겨 biochar의 제조

준비한 왕겨를 증류수로 수 회 세척한 후 최대한 물기를 제거하여 Drying oven(규격)으로 60℃에서 72시간 건조하였다. 왕겨 biochar를 제조하기 전에 건조시킨 왕겨는 도가니의 뚜껑을 덮은 제한적 산소조건 하에 LAB House사의 전기로(DY-6062-6)를 이용하였다[23),24),25]. 왕겨 biochar의 제조조건은 승온조건을 분당 10℃로 최대온도를 500~700℃로 설정하고 최대온도에서 2시간동안 소성하였다[23),26]. 제조한 biochar는 Sanplatec사의 데시게이터(Sanpla Dry Keeper)에 48 hr 보관하여 방랭하였다. 실험에 사용한 biochar는 파쇄 후 20 mesh(850 ㎛)체로 체거름하여 토양 안정화제로 사용하였다.

제조한 왕겨 biochar는 소성온도에 따라 RH-500 및 RH-700으로 명명하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY




왕겨 준비




왕겨 세척

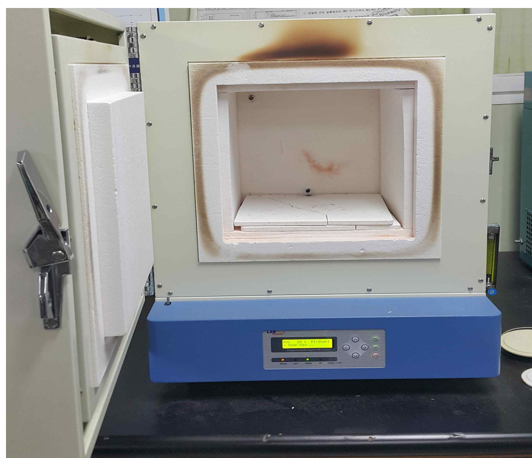


Drying oven으로 60℃에서 72시간 건조

Fig 3.1 Preprocessing of rice husk derived biochar

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



전기로



제한적 산소조건에서 소성



500℃ 소성
(좌 : 제한적 산소 조건, 우 : 산소 조건)



700℃ 소성
(좌 : 제한적 산소 조건, 우 : 산소 조건)

Fig 3.2 Production of rice husk derived biochar by pyrolysis temperature

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2.1 왕겨 biochar의 성상분석

왕겨의 pH와 EC를 측정하기 위하여 시료와 증류수의 비율을 1:5로 하여 1시간 동안 30rpm으로 교반하여 pH meter와 EC meter를 사용하여 측정하였으며, CEC를 측정하기 위하여 공정시험법에 따라 실험을 수행 하였다[22),27)].

왕겨 biochar의 원소 조성을 파악하기 위하여 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer)를 이용하였고, 표면관찰을 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하였다.

Table 3.1 Characterization of rice husk derived biochar

Items	Analytical methods	Reference
pH	Electrode method	pH meter(Orion™ Star, A325)
EC	Electrode method	EC meter(TOA, WM-22EP)
CEC	ICP-AAS method	AAS (PinAAcle, PinAAcle 900T)
Elemental Composition	XRF method	XRF(Rigaku, ZSX Primus II)
Surface	FE-SEM method	FE-SEM(Hitachi, S-4800)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3 왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험

안정화제의 투입에 의한 토양 내 중금속의 안정화 효율과 토양의 화학적 특성 변화를 평가하기 위해 토양안정화실험을 수행하였다. 장군광산광미 토양을 습윤 양생하여 토양안정화를 수행하였으며 양생기간 중 7일, 14일, 21일, 28일에 시료를 분취·건조하여 TCLP 실험을 실시하였다[28].

실험에 앞서 습윤 상태로 양생시키기 위하여, 수분투여량이 오염토양과 안정화제의 함량 대비로 20 wt%일 때 완전습윤 상태를 이루는 것을 확인 후 토양안정화실험의 수분함량을 20%로 하였다[29]. 사용된 TCLP 용액은 acetic acid를 사용하여 증류수의 pH를 2.88로 조절하여 사용하였다. 습윤 양생을 위해 오염토양 100 g을 밀폐용기에 담아 안정화제를 토양무게 기준으로 10, 15 및 20 wt%를 투입하여 균일하게 혼합하고 토양무게 기준으로 20% 수분을 가하여 처리제와 혼합된 토양을 25℃로 유지시켰다[28].



Biochar 첨가



수분을 가하여 균일하게 혼합



혼합 완료



습윤 양생

Fig 3.3 Soil stabilization using rice husk derived biochar

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제4장 결과 및 고찰

4.1 오염토양 및 특성

전함량실험을 통해 장군광산 광미 오염 토양의 중금속 농도를 확인하였으며 Table 4.1에 오염토양의 특성을 나타내었다.

pH는 중성에 가까운 6.58로 나타났으며, EC는 1.862 dS/m으로 나타났다. CEC는 7.59 $cmol_c/kg$으로 나타났다. 측정결과 유기물함량은 12%로 일반적인 토양보다 비교적 유기물함량이 풍부하였으며, 수분함량은 0.79%였다. 위의 결과를 미루어보아 약산성이며 비염류토양이고, 유기물이 풍부한 토양이라고 볼 수 있다.

Table 4.1 Soil properties of Janggun mine tailing

Soil properties	Unit	장군 광산 광미
pH	-	6.58
EC	ds/m	1.862
CEC	$cmol_c/kg$	7.59
Organic Matter	%	12
Soil Moisture	%	0.79

장군광산 광미 내 존재하는 중금속의 농도를 확인하기 위해 왕수를 사용한 전함량 실험 결과, Pb와 Zn의 농도는 각각 3,411 mg/kg과 16,466 mg/kg으로 토양오염우려기준과 대책기준을 모두 초과하였다. Cu의 농도는 780 mg/kg으로 1지역과 2지역의 토양오염우려기준과 1지역의 토양오염대책기준을 초과하였다.

Table 4.2 Aqua regia test concentration of Janggun mine tailing

Heavy metal	Pb	Zn	Cu
Concentration(mg/kg)	3,441	16,466	780

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

장군광산 광미의 중금속 용출특성을 확인하기 위해 TCLP실험을 하였으며, TCLP leachate의 pH를 정하기 위하여 선행 실험으로 토양의 pH를 측정하였다. 토양의 pH는 6.58로 TCLP leachate 기준인 2.88±0.05 초산을 제조하여 사용하였다[31].

TCLP실험 결과, Pb의 농도는 159 mg/L로 TCLP 위험 기준에 해당하였으며, Zn과 Cu는 TCLP 기준은 존재하지 않는다[32].

Table 4.3 TCLP leachate concentration of Janggun mine tailing

Heavy metal	Pb	Zn	Cu
Concentration(mg/L)	159	21	173

장군광산 광미의 XRF 측정결과 Si의 함량은 25.2 wt%로 가장 함량이 높았으며, 다음으로 Fe, Ca, Al, Mg순으로 함량이 높았다.

Table 4.4 Elemental composition of Janggun mine tailing

Element	Soil (wt%)
C	0.599
Na	0.0186
Mg	2.90
Al	6.56
Si	25.2
P	0.0545
S	1.36
Cl	0.0003
K	2.29
Ca	15.3
Fe	26.6

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.2 소성온도에 따른 왕겨 biochar의 성상분석

Table 4.6에는 소성온도에 따른 왕겨의 XRF 분석 결과를 나타내었다.

분석결과 RH-500와 RH-700 둘 다 Si 함량은 각각 48.3 과 53.5%로 가장 높았으며, 탄소함량은 각각 30.5 와 24.7%로 IBI(International Biochar Initiative) 기준 토양안정화제로 사용되는 biochar의 최소조건인 10%를 만족하였다.

Table 4.5 Biochar properties

Biochar properties	Unit	RH-500	RH-700
pH	-	10.50	10.52
EC	ds/m	6.59	7.52
CEC	$cmol_c/kg$	127	142

Table 4.6 Elemental composition of rice hull derived biochar

Element	RH-500 (wt%)	RH-700 (wt%)
C	30.5	24.7
Na	0.229	0.140
Mg	0.237	0.290
Al	0.0307	0.0431
Si	48.3	53.5
P	0.417	0.424
S	0.0294	0.0191
Cl	0.0324	0.0346
K	7.99	6.26
Ca	3.42	3.86
Mn	0.674	0.698
Fe	0.148	0.162
Ni	0.0152	0.0184
Cu	0.0295	0.0312
Zn	7.97	9.70
Rb	0.0151	0.0203

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

SEM을 이용하여 biochar의 표면을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig 4.1에 나타내었다. 왕겨 biochar에 다수의 공극이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 공극 사이즈가 50-100 μm인 종방향의 공극으로 나타났다. 이는 RH-500과 RH-700 양쪽 모두에서 관찰되는 모습이며, 이 중에서 커다란 공극들은 공생하는 미생물의 서식지를 제공한다는 증거가 될 수 있기 때문에 토양의 질을 향상시키는데 있어서 중요하다. 또한, 열분해 공정 중 생성되는 증기를 방출시키는 통로로서의 역할도 한다[23].

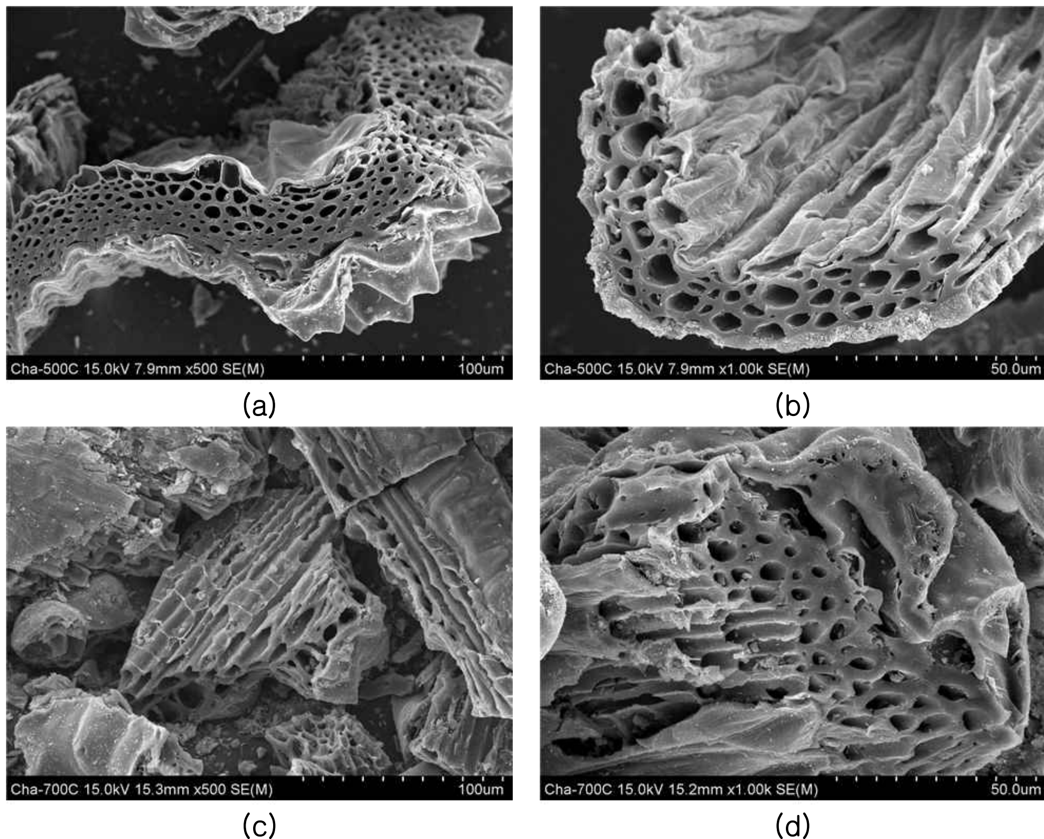


Fig 4.1 SEM of biochar surface using rice husk
((a), (b):RH-500, (c), (d):RH-700)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.3 왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험

4.3.1 화학적 특성변화

1) Soil pH

왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험결과 아무것도 처리하지 않은 토양에 비하여 RH-500과 RH-700을 처리한 토양의 pH가 증가하는 것이 확인되었다.

토양의 pH는 biochar에 의해 항온 습윤 양생 기간 동안 상당히 증가하였으며, 실험 시작 후 1주일동안 높은 증가율을 보인 후 점차 안정되는 모습을 보였다. RH-700을 처리한 토양이 RH-500을 처리한 토양에 비하여 pH 상승률이 더 높았으며, RH-500과 RH-700을 처리한 토양 모두 투입량이 높을수록 pH가 상승률이 더 높았다.

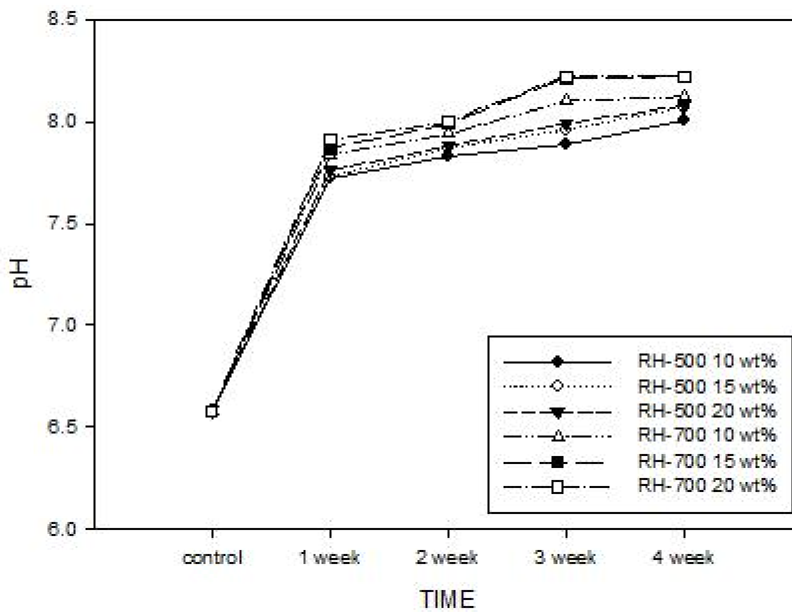


Fig 4.2 Effect of rice husk derived biochar on pH of Janggun mine tailing

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) EC

왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험결과 아무것도 처리하지 않은 토양에 비하여 RH-500과 RH-700을 처리한 토양의 EC가 증가하는 것이 확인되었다.

토양의 EC는 biochar에 의해 항온 습윤 양생 기간 동안 상당히 증가하였으며, 실험 시작 후 1주일 만에 높은 증가율을 보인 후 점차 안정되는 모습을 보였다. RH-500을 처리한 토양이 EC를 48~57% 증가한 것에 비하여 RH-700을 처리한 토양의 EC는 54~76% 까지 상당히 증가하였다. RH-700을 처리한 토양이 RH-500을 처리한 토양에 비하여 EC가 증가율이 더 높았으며, RH-500과 RH-700을 처리한 토양 모두 투입량이 높을수록 EC가 증가율이 더 높았다.

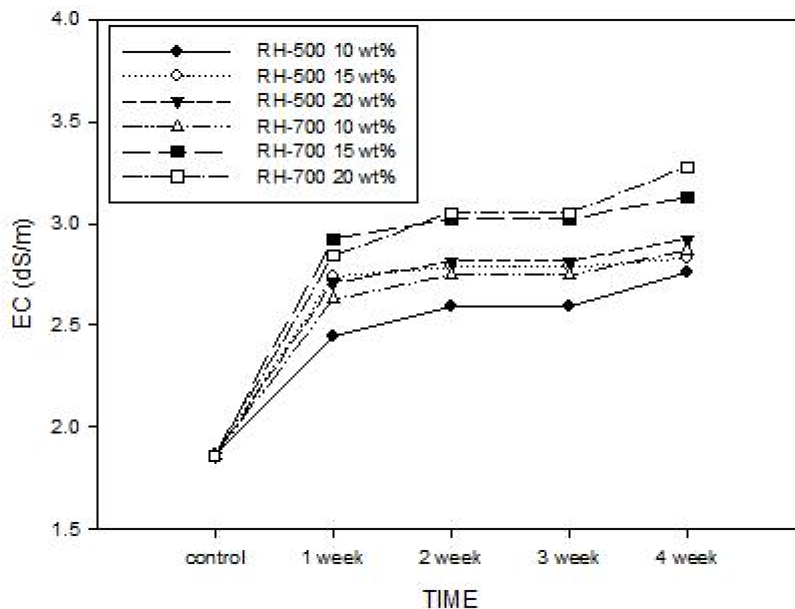


Fig 4.3 Effect of rice husk derived biochar on EC of Janggun mine tailing

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) CEC

왕겨 biochar를 이용한 토양안정화실험결과 아무것도 처리하지 않은 토양에 비하여 RH-500과 RH-700을 처리한 토양의 CEC가 증가하는 것이 확인되었다.

토양의 CEC는 biochar에 의해 항온 습윤 양생 기간 동안 상당히 증가하였으며, 실험시작 후 1주일 만에 높은 증가율을 보인 후 점차 안정되는 모습을 보였다. RH-500을 처리한 토양이 CEC를 52~114% 증가한 것에 비하여 RH-700을 처리한 토양의 CEC는 93~140% 까지 상당히 증가하였다. RH-700을 처리한 토양이 RH-500을 처리한 토양에 비하여 CEC가 증가율이 더 높았으며, RH-500과 RH-700을 처리한 토양 모두 투입량이 높을수록 CEC가 증가율이 더 높았다.

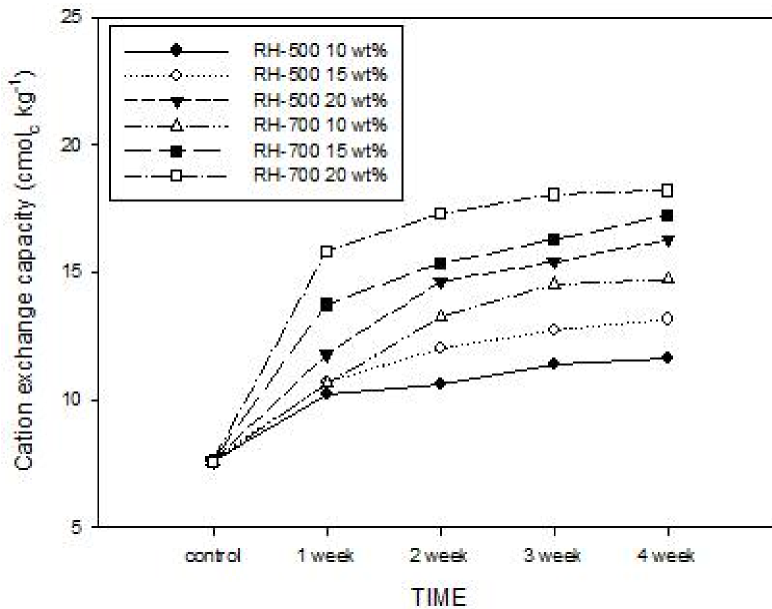


Fig 4.4 Effect of rice husk derived biochar on CEC of Janggun mine tailing

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.3.2 TCLP용출실험

토양과 왕겨 biochar를 투입량별 항온 습윤 양생한 시료를 TCLP 시험법으로 토양으로부터 납, 아연, 구리의 용출성과 그에 관련된 TCLP pH 를 Fig 4.5에 나타내었으며 중금속 안정화율을 Table 4.7에 나타내었다.

토양 안정화 실험 결과, RH-500과 RH-700 둘 다 투입량이 늘어날수록 안정화율이 높아지는 경향이 나타났다. 뿐만 아니라, 전반적으로 RH-500보다 RH-700의 안정화율이 높아 최고 소성온도가 높을수록 안정화율 또한 증가함을 보였다.

Pb의 경우 RH-700을 20 wt% 처리한 토양의 경우 TCLP 위험기준인 5 mg/L 이하로 낮추어졌으며, 나머지 토양의 경우 그에 근접한 TCLP 용출 농도가 나타났다. Zn과 Cu의 경우 TCLP위험기준이 존재하지 않으나, Zn의 경우 안정화율이 74.17~78.14%, Cu의 경우에는 99.92~99.95%로 상당히 토양안정화가 진행되었음을 나타냈다.

TCLP pH 결과를 보면, 시간이 지남에 따라 TCLP pH 또한 상승함을 알 수 있다. 이는 biochar의 pH의 영향을 받는 것으로 사료되며, 투입량이 늘어날수록, 소성온도가 높을수록 더 pH가 상승하는 것을 알 수 있다[33].

Table 4.7 Stabilization efficiency by using TCLP method

(Unit : %)

왕겨 Biochar	투입량	중금속 안정화율		
		Pb	Zn	Cu
RH-500	10 wt%	95.55	74.17	99.92
	15 wt%	96.07	75.48	99.92
	20 wt%	96.64	75.69	99.93
RH-700	10 wt%	96.17	75.49	99.92
	15 wt%	97.65	76.52	99.92
	20 wt%	98.16	78.14	99.95

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

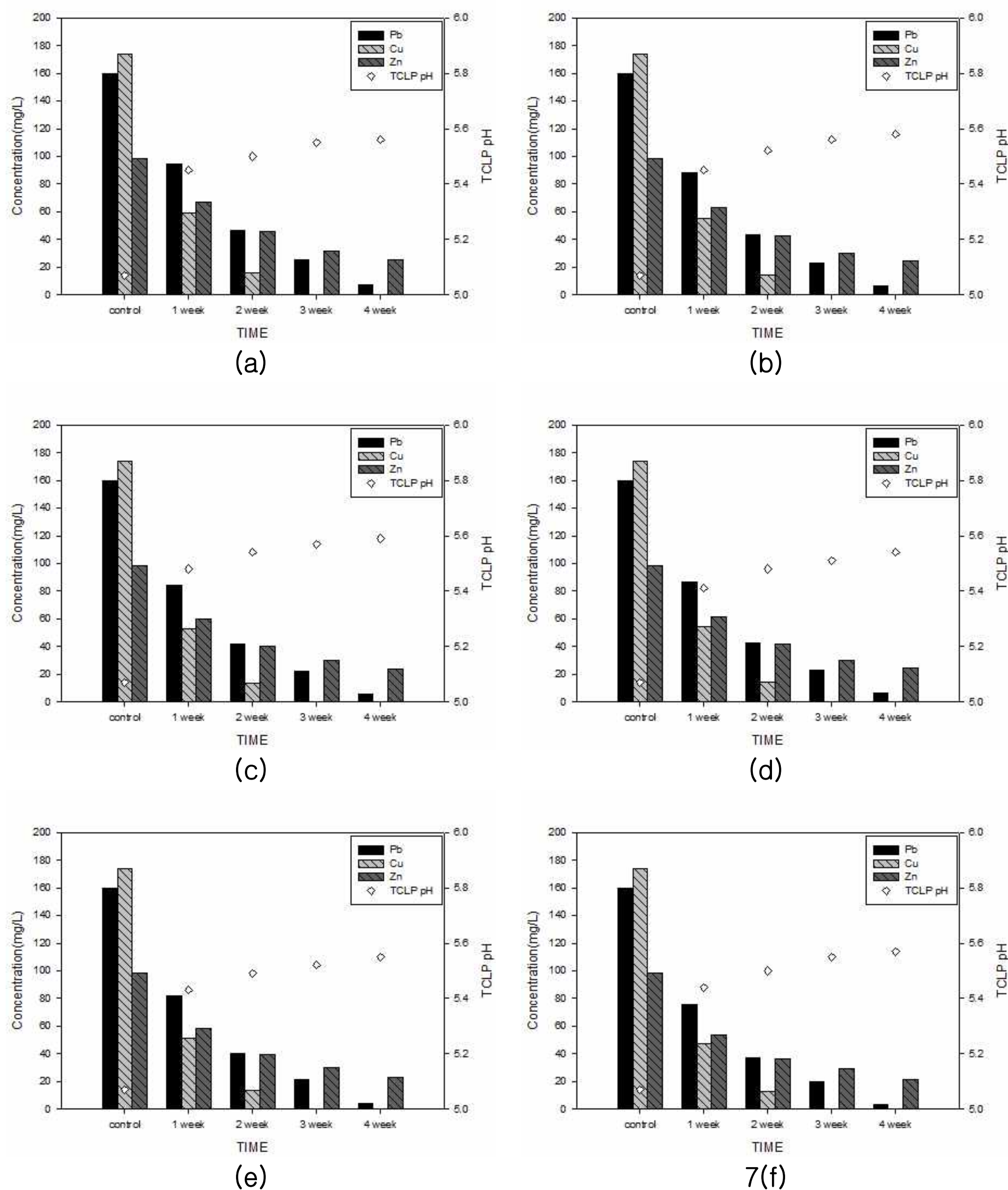


Fig 4.5 Result on TCLP method of Janggun mine tailing
((a):RH-500 10 wt%, (b):RH-500 15 wt%, (c):RH-500 20 wt%
(d):RH-700 10 wt%, (e):RH-700 15 wt%, (f):RH-700 20 wt%)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제5장 결론

왕겨 biochar와 목초액을 사용한 토양안정화실험을 통하여 소성온도에 따른 왕겨 biochar의 특성과 안정화에 미치는 영향 등을 검토한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 중금속 오염 토양의 안정화를 위하여 소성온도를 달리하여, 왕겨로 biochar를 제작하였다. 왕겨 biochar의 XRF 결과 Si 함량이 가장 높았으며, 그 다음으로 탄소의 함량이 높았다. 이는 소성온도에 상관없이 동일하게 나타났으나 RH-500의 경우 RH-700에 비하여 탄소함량이 높았다. SEM-EDS로 단면의 표면관찰을 한 결과 종방향으로 공극이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이 공극은 토양에 공생하는 미생물의 서식지로 사용될 수 있어 비단 토양안정화제로서의 역할 뿐 아니라, 토양개량제로서의 역할 역시 수행할 수 있을 것으로 사료된다.

2) 왕겨 biochar를 사용하여 항온 습윤 배양한 토양안정화실험에서 pH는 안정화기간 동안 증가하여 약산성토양으로부터 중성토양이 되었음을 보였다. 안정화기간 중 1주일째에 급격한 증가를 나타내고 이후 안정되는 모습을 보였으며, 처리한 모든 토양에서 비슷한 양상을 나타내었다. 이는 Biochar 자체의 pH로 인한 pH 변화로 사료된다.

3) 왕겨 biochar를 사용하여 항온 습윤 배양한 토양안정화실험에서 EC는 안정화기간 동안 증가하여 약염류성토양이 되었음을 보였다. 안정화기간 중 1주일째에 급격한 증가를 나타내고 이후 안정되는 모습을 보였으며, 처리한 모든 토양에서 비슷한 양상을 나타내었다. 이는 biochar 자체의 EC로 인한 변화로 사료된다.

4) 왕겨 biochar를 사용하여 항온 습윤 배양한 토양안정화실험에서 CEC는 안정화기간 동안 증가하여 중성토양이 되었음을 보였다. 안정화기간 중 1주일째에 급격한 증가를 나타내고 이후 안정되는 모습을 보였으며, 처리한 모든 토양에서 비슷한 양상을 나타내었다.

5) TCLP 용출 실험 결과, Pb는 RH-700을 15, 20 wt% 처리한 토양에서 TCLP Pb 위험기준을 만족하였으며, RH-700을 10 wt% 처리한 토양과 RH-500을 처리한 토양에서도 상당한 안정화율을 보였다. 또한, RH-500과 RH-700 둘 다 투입량이 늘어날수록 Pb의 안정화율이 높아지는 경향이 나타났으며. 전반적으로 RH-500보다

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

RH-700의 안정화율이 높아 최고 소성온도가 높을수록 안정화율 또한 증가함을 보였다.

6) TCLP 용출 실험 결과, Zn과 Cu는 TCLP용출 기준이 존재하지 않으나 RH-500과 RH-700 둘 다 투입량이 늘어날수록 Pb의 안정화율이 높아지는 경향이 나타났다. Zn의 경우 안정화율이 74.17~78.14%, Cu의 경우에는 99.92~99.95%로 상당히 토양안정화가 진행되었음을 나타냈다.

7) 왕겨 biochar에 의한 중금속 안정화의 기작은 두 가지로 제시할 수 있다. 먼저, P와 Pb의 반응에 의한 chloropyromorphite나 hydroxypyromophite를 형성, 안정화를 이루는 것[34)]으로 사료된다. 두 번째로는, pH상승에 의한 Si와 Al의 유동성 증가로 Calcium Aluminate hydrate, Calcium silicate hydrate(CSH) 등의 경화반응물질을 형성하는 포졸란 반응에 의하여 중금속이온의 안정화가 이루어지는 것[35)]으로 사료된다.

8) 본 연구에서 소성온도에 따른 왕겨 biochar의 영향을 살펴본 결과, Biochar를 제조하는 최고 소성온도가 높을수록 안정화율이 향상되었다. 그 외의 토양인자인 pH, EC, CEC등에 있어서도 소성온도가 높은 안정화제 일수록 토양에 좋은 영향을 주는 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

REFERENCE

1) 토양환경보전법, 환경부, 2015

2) 토양환경보전법 시행규칙, 환경부, 2016

3) 김명자, 토양복원 기술 및 사례집, 환경부, 2002

4) 임정은, 석회질 폐자원과 계분 바이오차 처리에 따른 토양 중금속 안정화, 박사학위논문, 강원대학교, 2015

5) 라정균, 산성토양 개량을 위한 바이오 숯 적용 효과에 관한 연구, 박사학위논문, 광운대학교, 2012

6) 김보라, 신우석, 김영기, 해초 Biochar를 이용한 Cr6+과 As3+ 흡착 특성, Appl. Chem. Eng., 26(4), 483-488, 2015

7) 김혁수, 왕겨 biochar의 토양 중금속 안정화, 간척지 토양개량 및 상토 자재 활용, 박사학위논문, 서울시립대학교, 2013

8) 2015년 원격탐사 활용 경지면적조사 결과, 통계청, 2016

9) 윤영만, 국내 바이오매스 이용 실태와 활성화 방안, 세계농업, 162, 1-25, 2014

10) 최병순, 김진한, 이동훈, 박철희, 최철호, 홍상표, 김무식, 토양오염개론, 동화기술, 2007

11) 안영희, 김인수, 김은경, 김무훈, 토양환경의 오염과 정화, 구미서관, 2003

12) 2013년도 토양측정망 및 토양오염실태조사 결과, 환경부, 국립환경과학원, 2013

13) 전병훈, 김선준, 이상훈, 정우식, 토양 및 지하수의 비소오염과 제거기술 동향, 광

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

해방지기술, 2(1), 3-13, 2008

14) 김민석, 민현기, 김정규, 구남인, 박정식, 박관인, 여러 안정화제가 산성 및 알칼리 토양에서 중금속 안정화에 미치는 영향, Korean Journal of Environmental Agriculture, 33(1), 1-8, 2014

15) 강정우, Phosphate를 이용한 중금속 오염토양의 안정화, 大韓環境工學會誌, 25(5), 554-559, 2003

16) 김태석, 토양세척 및 안정화 기법을 이용한 비소와 중금속 오염토양의 정화, 석사학위논문, 한국해양대학교, 2005

17) 김민석, 여러 안정화제가 산성 및 알칼리 토양에서 중금속 안정화에 미치는 영향, Korean Journal of Environmental Agriculture, 33(1), 1-8, 2014

18) 박혜옥, 최지연, 오상화, 신원식, 단일 고형화제를 이용한 중금속류 오염 토양의 고형화/안정화, J. Soil Groundw. Environ, 20(7), 135-147, 2015

19) S. Abrishamkesh, M. Gorji, H. Asadi, G.H. Bagheri-Marandi, A.A. Pourbabaee, Effects of rice husk biochar application on the properties of alkaline soil and lentil growth, Plant Soil Environ, 61(11), 475-482, 2015

20) 최유림, 산성토양의 개량을 위해 폐 바이오매스로 제조한 biochar의 특성 평가, 석사학위논문, 광운대학교, 2012

21) Meththika Vithanage, S.S. Mayakaduwa, Indika Herath, Yong Sik Ok, Dinesh Mohan, Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks, Chemosphere, 150, 781-789, 2016

22) 토양오염공정시험법, 환경부

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

23) 우승한, 토양탄소격리를 위한 바이오차, 청정기술, 19(3), 201-211, 2013

24) 유가영, 토양 내 바이오차르(biochar) 투입에 따른 토양구조와 탄소저장의 변화분석, 경희대학교 산학협력단, 2013

25) 윤영균, 산림토양 진단방법과 활용, 국립산림과학원, 2013

26) 성용주, 신수정, 오민택, 왕겨의 화학적 조성 및 왕겨 섬유의 형태적 특성, Journal of Korea TAPPI, 41(3), 22-28, 2009

27) 이민희, 이정산, 차종철, 최정찬, 이정민, 토양 세척법과 석회를 첨가한 토양 안정화 공법을 이용한 폐광산 주변 비소 오염 토양 및 하천 퇴적토 복원, 자원환경지질, 37(1), 121-131, 2004

28) 해천이티에스, 폐굴껍질과 가축뼈 등 천연폐자원을 이용한 비소 및 중금속으로 오염된 토양의 안정화, 2011

29) 이민희, 전지혜, 제강슬래그와 석회석을 이용한 비소오염 농경지 토양 안정화 연구, 자원환경지질, 43(4), 305-314, 2010

30) 전병훈, 김선준, 이상훈, 정우식, 토양 및 지하수의 비소오염과 제거기술 동향, 광해방지기술, 2(1), 3-13, 2008

31) 정태호, 안정화물질 첨가방법에 따른 중금속 오염토양의 고정화 효과 비교, J. of Korea Society of Waste Management, 30(5), 408-417, 2013

32) 한국환경정책·평가연구원, 토지 이용 용도별 토양오염기준 및 복원기준 마련을 위한 연구, 환경부, 2003

33) 최연수, 토양세척 및 안정화를 이용한 비소오염토양 처리에 관한 연구, 석사학위논문, 광운대학교, 2015

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

34) Deok Hyun Moon, Jae-Woo Park, Yoon-young Chang, Yong Sik Ok, Sang Soo Lee, Mahtab Ahmad, Agamemnon Koutsospyros, Jeong-Hun Park, Kitae Baek, Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar, Environ Sci Pollut Res, 20, 8464-8471, 2013

35) 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 옥용식, 문옥란, 소성가공 굴껍질을 이용한 군부대 사격장내 고농도 납 오염토양의 안정화, 대한환경공학회, 32(2), 185-192, 2010

Collection @ chosun